

High Impact Polystyrene의 難燃化와 그 熱安定性에 關한 研究

安 泰 玩*·朴 利 淳**·朴 鍾 倫
工業化學科

〈要 約〉

High Impact Polystyrene(HIPS)의 難燃化를 爲하여 세 種類의 Bromine 系 難燃劑를 ASTM-D-635에 依해 試驗하여 難燃劑 單獨으로 쓸 때의 要求量을 求하였고, 相乘效果劑 Sb_2O_3 를 添加했을 때의 難燃劑/ Sb_2O_3 比率를 決定하였다. 또 HIPS의 難燃化에 따르는 熱安定性 實驗을 하여 各 難燃劑에 對해서 가장 좋은 安定劑의 種類 및 濃度를 求하고, 安定劑 等 難燃劑 以外의 成分이 混合될 때에 그것들이 難燃性에 미치는 影響을 檢討하였다.

A Study on the Fire Retardation of High Impact Polystyrene and its Thermal Stability

Tae-Oan Ahn, Lee-Soon Park and Jong-Yoon Park,
Dept. of Industrial Chemistry

〈Abstract〉

Three kinds of Bromine type Fire-retardants were tested in the High Impact Polystyrene(HIPS) by ASTM-D-635. The amount of each fire-retardant was given when the fire-retardant was used only, and used with the synergist antimony trioxide.

And the thermal stability of flame-retardant HIPS was tested when various stabilizers were added. The effect of additives other than fire-retardant and synergist on the flammability of flame-retardant HIPS was discussed.

I. 序 論

High Impact Polystyrene(HIPS)은 家具, 家電 製品, 機械部分品 等の 重要한 成形材料이고, 이러한 製品들에 對하여 難燃化의 要求가 增加되어 가고 있으며⁽¹⁾, 이에 따라서 美國에는 ASTM 및 UL 等の 規格이 있고, 日本의 JIS 規格을 비롯하여 各國마다 難燃規格을 採擇하고 있다.⁽²⁾

難燃劑는 크게 添加型과 反應型으로 나눌 수 있

으며, HIPS에 對해서는 添加型이 一般的이다. 添加型 難燃劑는 다시 몇 가지로 나눌 수 있으나, Halogen化合物이 많이 쓰이고 있으며, 이 때 Chlorine系 難燃劑보다 Bromine 系 難燃劑가 優秀한 이 알려져 있다.⁽³⁾ 本 研究에서는 Bromine 系 aromatic, alicyclic 및 aromatic-aliphatic 混合型 難燃劑를 使用하여 그 效果를 比較하였으며, Halogen 系 難燃劑에 對하여 相乘效果劑로 알려진 Sb_2O_3 ⁽⁴⁾의 效果를 考察하였다.

難燃性的 測定方法도 目的 및 高分子 物質의 形

* 서울 大學校 工業化學科
** Wayne State University

狀에 따라 다르고, 나라마다 다른 規約이 있으나, 本 實驗에서는 rigid plastic에 對하여 가장 많이 쓰이고 있는 ASTM-D-635 및 UL-94 垂直試驗을 使用하여 測定하였다.

添加型 難燃劑를 쓸 때 問題點의 하나는 plastic의 processing 途中이나, 製品의 使用中 熱에 對한 安定性이다. HIPS의 境遇 製品 成形 時, molding temperature는 約 220~225°C까지 올라가며⁽⁵⁾ 이러한 溫度에서 熱安定性이 要求된다. Polystyrene에 있어서의 ASTM-D-1929로 測定한 flash point가 約 360°C이며, self-ignition point가 496°C임이 알려져 있고⁽⁶⁾, Thermogravimetric Analysis (TGA)로 測定한 것에 依하면 실제로 220°C부근에서 分解가 開始됨이 알려져 있다.⁽⁷⁾ 이러한 高分子 自體의 熱에 對한 不安定性은 難燃劑의 使用으로 增加될 것이 豫想되며, 따라서 難燃劑의 添加時에는 이에 따르는 安定劑의 添加가 要求된다. 그러므로 本 實驗에서는 各各의 難燃劑에 對하여 適合한 安定劑의 種類 및 要求量을 考察하였다.

II. 實 驗

1. 試 料

本 實驗에 使用된 試料는 工業用을 精製하지 않고 使用하였다.

(1) polymer

日本 Idemitsu Petrochemical Co.의 HT-50 grade HIPS를 使用하였다.

(2) 難燃劑

(i) aromatic bromide 系 難燃劑(FR-1)

美國 Great Lakes 社의 DE-83TM을 使用하였으며, Bromine 含量은 83.3%이고, melting range는 290~306°C이다.

(ii) alicyclic bromide系 難燃劑(FR-2)

美國 Great Lakes社의 CD-75TM을 使用하였으며, Bromine 含量은 74.7%이고, melting range는 170~180°C이다.

(iii) aromatic-aliphatic bromide 系 難燃劑 (FR-3)

日本 第一工業製藥의 SR-100을 使用하였으며, Bromine 含量은 73.4%이고, melting range는 78°C 以上이다.

(3) 相乘劑

Sb₂O₃ 試藥級(97%)을 使用하였다.

(4) 安定劑

(i) butyltin maleate

日本 Sankyo organic chemicals의 Stann RN-290을 使用하였으며, cream oily liquid로서 d^{25} 는 1.27~1.31, n^{25} 는 1.50~1.52이다.

(ii) polymeric organo-tin mercaptide

日本 Katsuta Kako의 T-17M을 使用하였으며, 無色の 液體로서 d^{25} 는 1.11, n^{25} 는 1.50이다.

(iii) calcium stearate

日本 Sankyo社의 製品을 使用하였으며, 白色粉末로서 calcium 含量은 6.5%이고, m. p.는 152°C, bulky density는 0.17이다.

(iv) zinc stearate

日本 Sankyo社의 製品을 使用하였으며 白色粉末로서 zinc의 含量은 10.5%이고 m. p.는 120°C, bulky density는 0.10이다.

(v) aryl phosphite

日本 Sankyo社의 SEM-16을 使用하였으며, water white liquid로서 d^{25} 는 1.18~1.20이고 n^{25} 는 1.53~1.59이다.

(vi) alkylaryl phosphite

日本 Sankyo社의 SEM-15를 使用하였으며 water white liquid로서 d^{25} 는 0.97~0.99이고 n^{25} 는 1.62~1.53이다.

2. 難燃性 實驗

(1) 添加劑 混入

Test Mixing Roll(熱로라)의 roll 溫度를 表面溫度計를 使用하여 150°C로 맞춘 後 HIPS 50g을 約 5分 동안에 먼저 混合하였다. 다음 HIPS 50g에 對해 重量百分率로 稱量된 難燃劑, 安定劑 等의 添加劑를 넣고 熱履歷을 最少로 하기 爲하여 5分 以内に 混合하였다.

(2) 試片의 製造

5"× $\frac{1}{2}$ "× $\frac{1}{8}$ " 사각형의 구멍 5개가 있는 金型과 壓縮成形機를 使用하여 各 添加劑가 들어 있는 HIPS를 成形하여 試片을 製作하였다. 壓縮成形機의 溫度計 指示는 170°C로 하고, 壓力은 400~500kg/cm²으로 하였다. 製作된 試片은 모서리가 매끄럽게 되도록 鍊磨하였고, 燃燒性 試驗 以前에 70°C 空氣恒溫槽에서 充分히 乾燥시켰다.

(3) 燃燒性 測定

(i) ASTM-D-635 試驗

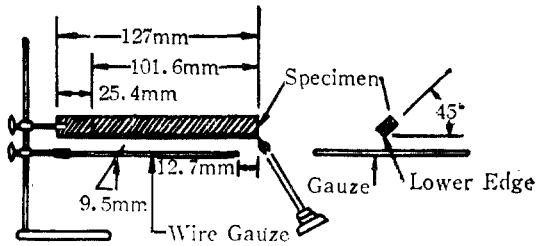


Fig. 1 Apparatus for Flammability Test. (ASTM-D-635)

Fig.1에서와 같이 試片을 平行한 쇠그물에 對해 45° 角度로 支持하고, barrel이 10mm(3/8")인 Busen burner를 使用, 靑色炎의 높이를 約 2cm로 調節한 다음 30秒 間 加熱한다. 炎을 試片으로부터 떼어 낸 後 燃燒時間 혹은 燃燒速度를 秒時計로 測定

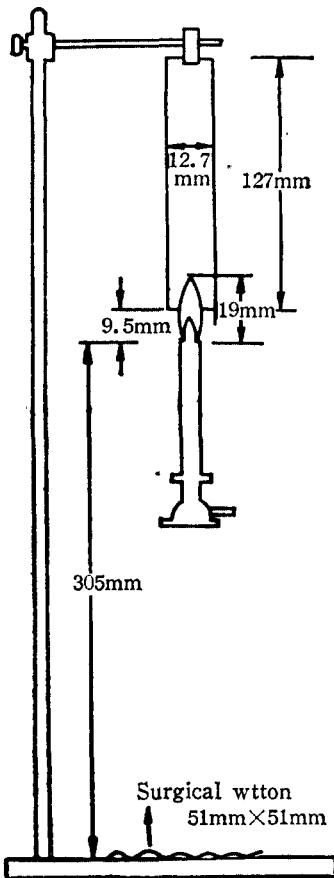


Fig. 2 Apparatus for Flammability Test (UL-94 vertical test)

한다. 標線 以內에서 불꽃이 꺼지는 境遇를 自消性 (Self-Extinction)이라 하고, 炎을 除去한 後 전혀 燃燒가 進行되지 않을 때를 不燃性이라 한다.

(ii) UL-94 垂直試驗

Fig.2와 같이 試片을 垂直으로 매달고, 10mm (3/8") barrel의 Busen burner를 使用하여 約 2cm 크기의 靑色炎을 만든 後 試片의 下端과 burner의 上端이 9.5mm의 間隔을 維持하도록 하면서, 1次로 10秒 동안 加熱한 後 燃燒時間을 測定하고, 불꽃이 꺼지면 즉시 2次로 10秒 間 加熱한 時 燃燒時間을 測定한다. 또 試片 中에서 holding clamp까지 燃燒하는 것의 有無와 drip이 가제를 燃燒시키는 것이 있는지를 調査한다.

3. 熱安定性 試驗

難燃劑, 安定劑 等 添加劑가 混入된 HIPS試料의 熱安定性을 보기 爲해서 220°C로 固定된 壓縮成形機의 上下 兩板 사이에 알루미늄薄으로 싼 試料를 넣고 60分 동안 放置하면서 每 10分마다 試料를 取하였다. 溫度는 表面溫度計를 使用하여 ±1°C 範圍內에서 調節하였다. 高分子 物質의 熱安定性은 一般的으로 斑點 等 着色의 程度로서 나타내고 있으나⁽⁸⁾ 相對的인 比較밖에 할 수가 없으므로 比較의 基準이 必要하다. 따라서 本 實驗에서는 現在 市販되고 있는 UL-94 V-2級 認定을 받은 日本 Idemitsu社의 難燃 HIPS에 對하여 200°, 210°, 220°에

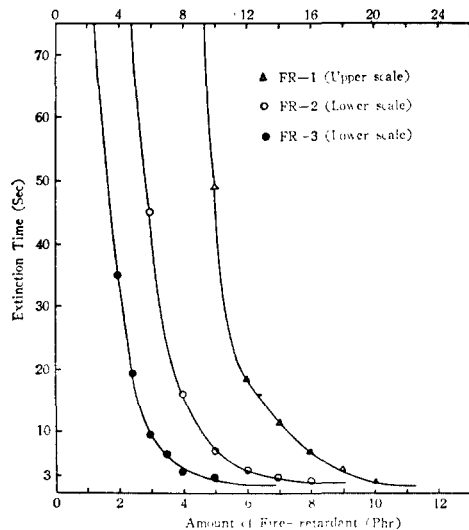


Fig. 3 Variation of Extinction Time in HIPS with concentration of Fire-retardants.

서 熱安定性 試驗을 한 結果를 比較基準으로 하였다.

Ⅲ. 結果 및 考察

1. 各 難燃劑의 難燃效果

aromatic bromide 系(FR-1), alicyclic bromide (FR-2) 및 aliphatic-aromatic bromide 系(FR-3) 등 3種의 難燃劑를 單獨으로 HIPS에 使用할 境遇 各 難燃劑의 添加量을 變化시키면서 試片을 製作하여 ASTM-D-635 試驗에 따라 燃燒性을 測定한 結果를 Fig. 3에 나타 내었다.

Fig. 3에서 보면 FR-1의 境遇 20phr, FR-2는 8phr, FR-3는 5phr에서 各各 3秒 以內의 自消性을 證할 수 있다. 따라서 難燃劑 單獨으로 使用할 때 HIPS에 對한 難燃劑의 效果는 FR-3 > FR-2 > FR-1의 順이다.

2. Sb_2O_3 의 相乘效果

一般的으로 Halogen 系 難燃劑에 對해서 antimony trioxide가 相乘效果를 나타낸다고 알려져 있으므로 앞에 나온 3種의 難燃劑에 對해 Sb_2O_3 를 各各 一定量 添加한 後 難燃劑의 添加量을 變化시키면서

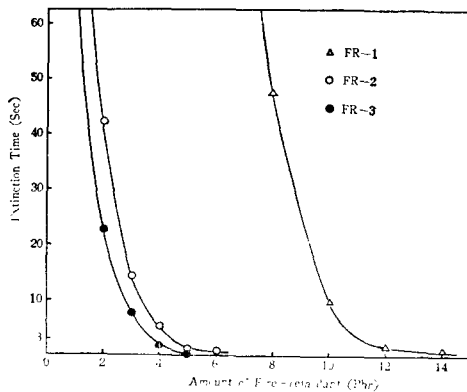


Fig. 4 Synergistic antimony-halogen systems in HIPS. Added amount of Sb_2O_3 is constant: 5(phr) for FR-1, 2(phr) for FR-2, 1(phr) for FR-3.

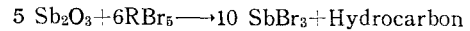
Table 1. Sb:Br ratio of three fire-retardants.

Fire-retardant	Br content(%)	F. R./ Sb_2O_3 (phr)	Sb: Br ratio
FR-1(aromatic)	83.3	11/5	1 : 3.34
FR-2(alicyclic)	74.7	4.5/2	1 : 3.07
FR-3(aliphatic-aromatic)	73.4	4/1	1 : 5.36

試片을 製造하여 ASTM-D-635에 依해 燃燒性을 測定하였고 그 結果를 Fig. 4에 나타 내었다.

Fig. 4를 보면 各 難燃劑에 對하여 Sb_2O_3 相乘劑를 混合할 때 適正比率는 各各 FR-1/ Sb_2O_3 : 11phr/5phr, FR-2/ Sb_2O_3 : 4.5phr/2phr, FR-3/ Sb_2O_3 : 4phr/1phr이다. 그러므로 各各의 難燃劑를 單獨으로 쓴 境遇와 比較해 볼 때 antimony trioxide가 큰 相乘效果를 發揮함을 알 수 있다.

Pitts,⁽⁹⁾ Fennimore 및 Jones⁽¹⁰⁾에 依하면 Halogen 系 難燃劑에 對한 相乘效果劑로서 Sb_2O_3 를 使用하는 境遇 Sb:Cl의 比는 1:3이 效果的이며, Rhys 및 Cleaver⁽¹¹⁾ 등은 Sb:Br의 比도 마찬가지로 1:3이 좋다는 것을 밝혔다. 또 最近에 High Pressure Mass Spectroscopy 依한 氣體狀의 熱分解 生成物 및 불꽃 自體의 分析研究에서⁽¹²⁾ $SbCl_3$ 혹은 $SbBr_3$ 가 難燃作用에 主로 寄與하는 物質임이 밝혀졌다. 따라서 Sb_2O_3 가 Bromine 系 難燃劑와 함께 存在할 때 다음과 같은 反應을 通하여 $SbBr_3$ 를 生成함을 알 수 있다.



本 實驗에서 使用한 各 難燃劑에 對하여 Sb:Br의 比를 보면 Table. 1과 같다.

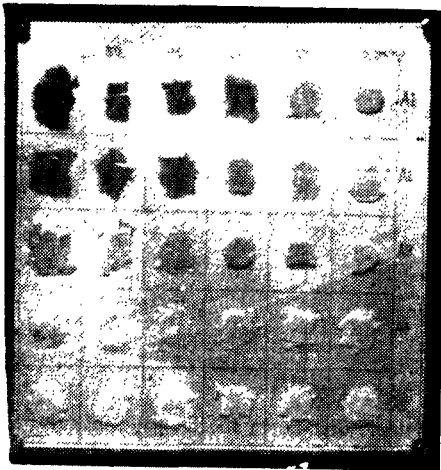
Table. 1에서 볼 때 FR-1과 FR-2의 境遇는 Sb:Br의 比가 1:3에 近似하므로 위에서 說明한 바와 같 符合됨을 알 수 있으나 FR-3의 境遇는 같 符合되지 않음을 알 수 있다. 이는 難燃劑에 包含되어 있는 Bromine 原子들이 FR-1이나 FR-2의 境遇는 모두 同一한 反應性을 가지고 있으나 FR-3의 境遇는 aliphatic chain과 benzene ring에 붙어 있는 Bromine 原子가 작기 다른 反應性을 가지기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 FR-3는 Sb_2O_3 와의 反應時 多少 다른 모양의 反應機構를 가지는 것으로 생각된다.

3. 熱安定性

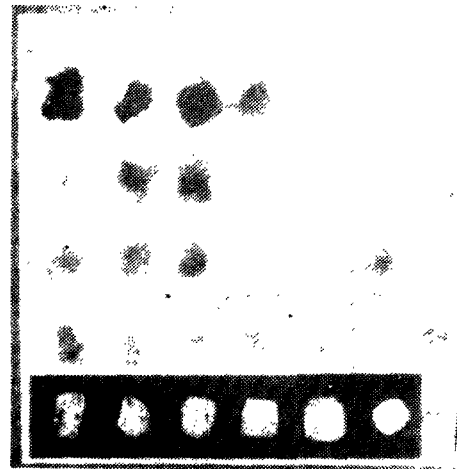
HIPS를 難燃化 한 때 3秒 以內의 自消性을 갖기 爲해서는 앞에서 FR-1인 境遇는 添加劑의 量이 더

Table. 2 Stabilizer recipe for FR-2.

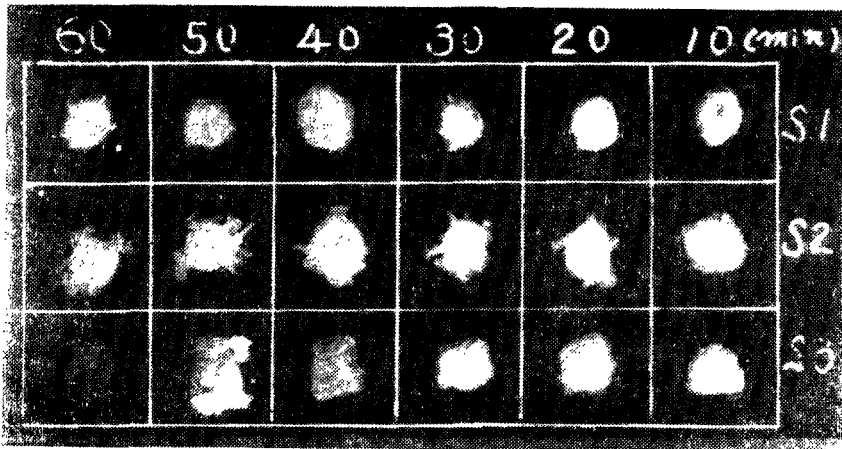
Exp. No.	FR-2	Sb ₂ O ₃	PolyimERIC organotin mercaptide	Alkyl aryl phosphite	Aryl phosphite	Butyltin maleate
A-0	5	2				
A-1	5	2	1.0			
A-2	5	2	1.0	1.0		
A-3	5	2	1.0		1.0	
A-4	5	2			1.0	1.0



(a)



(b)



(s)

Fig. 5

무 많기 때문에 별로 効果的이 되지 못하며, FR-2와 FR-3가 훨씬 더 適合함을 알 수 있었다. 따라서 熱安定性 試驗은 FR-2와 FR-3에 對해서만 行

하였다.

(1) FR-2 難燃劑

FR-2를 쓴 HIPS에 對해 要求되는 熱安定性을 얻

Table. 3 Stabilizer recipe for FR-3.

Exp. No.	FR-3	Sb ₂ O ₃	Polymeric organotin mercaptide	Alkyl aryl phosphite	Calcium stearate	TiO ₂
B-0	4	1				
B-1	4	1	1.0	1.0		
B-2	4	1	1.0	1.0	0.5	
B-3	4	1	1.0	1.0		0.5
B-4	4	1	1.0	1.0		0.5

Table. 4 UL-94 flammability test (sec, 1st/2nd ignition)

Exp. No.	1	2	3	4	5
A-0	19.0/8.5	14.5/2.5	24.5/6.0	22.5/1.5	13.0/6.0
A-1	30.0/2.0	26.0/11.0	52.0/6.5	32.0/2.5	32.5/6.5
A-2	17.5/8.5	15.5/5.0	17.5/1.5	30.0/8.0	15.5/2.5
A-3	16.5/8.5	12.5/4.5	35.0/3.0	23.5/2.0	27.5/3.0
A-4	19.3/2.2	10.0/9.5	22.2/13.4	15.3/3.1	27.7/4.3
B-0	23.0/7.5	24.0/6.0	22.5/5.0	22.5/8.5	17.5/5.0
B-1	36.6/18.5	38.5/8.5	16.5/10.5	19.5/10.0	25.5/5.0
B-2	22.5/8.0	20.0/7.0	18.0/2.0	33.0/2.0	34.0/2.0
B-3	31.0/10.0	28.0/8.5	19.5/9.5	29.5/4.5	15.5/10.0
B-4	26.0/8.5	26.5/7.5	26.5/2.5	21.0/7.5	20.0/6.5

기 爲하여 各種 安定劑의 種類와 濃度を 變化시킨 處方을 Table. 2에 나타내었고, 220°C에서 實驗한 結果를 Fig. 5(a)에 나타내었다.

Fig. 5(s)는 熱安定性 比較의 基準으로서 UL-94 V-2級 認定을 받은 日本 Idemitsu社의 難燃 HIPS를 實驗한 結果이다. S-1은 200°C, S-2는 210°C, S-3는 220°C에서 試驗한 것이며, 右에서 左로 갈 수록 그 溫度에서의 滯留時間을 10分씩 增加시킨 것이다. 이것을 보면 難燃 HIPS는 溫度와 滯留時間에 매우 敏感하며, 210°C에서 40分 以上 및 220°C에서 30分 以上 滯留한 試料는 斑點이 많이 나타나고, 熱安定性이 懸隔히 떨어짐을 알 수 있다.

FR-2에 對한 熱安定性은 A-0에서 A-5로 나있으며, 이를 볼 때 FR-2難燃劑를 쓴 HIPS에 對해서는 arylphosphite 및 butyltin maleate가 各各 1 phr씩 添加된 때 S-3 보다 優秀한 熱安定性을 나타냄을 알 수 있다.

(2) FR-3 難燃劑

FR-3 難燃劑를 HIPS에 使用한 境遇에 安定難燃劑의 處方은 Table. 3에 나타내었고, 實驗한 結果는 Fig. 5(b)에 나타내었다.

Fig. 5(b)에서 보면 FR-3 難燃劑에 對해서는

polymeric organotin mercaptide, alkylaryl phosphite를 各各 1phr씩, TiO₂을 0.5phr 添加 할 때 熱安定性이 가장 좋고, 이것은 S-3와 比較해 보아도 優秀하다. 따라서 難燃 HIPS에 있어서, 使用되는 難燃劑가 바뀌면 이에 따라 다른 安定劑가 要求됨을 알 수 있다.

4. 安定劑 添加 時의 難燃性

安定劑가 添加되었을 때의 難燃性은 難燃劑 및 相乘劑만일 때보다 多少 減少할 것이 豫想되므로 各 添加劑를 全部混入한 境遇에 對해서 다시 難燃性을 UL-94 垂直試驗으로 確認하였고, 그 結果를 Table. 4에 나타내었다.

Table. 4에서 보면 難燃劑와 相乘劑만 混合된 A-0, B-0 보다 安定劑 등 다른 添加劑가 混合되면 難燃性이 떨어짐을 알 수 있다. 그러나 phosphorous系 安定劑는 그 自體가 Halogen과 反應하여 難燃效果를 나타내므로 이것을 使用함으로써 難燃性의 低下를 相殺할 수 있으며, 熱安定性이 좋은 A-4 및 B-4에 對해서는 UL-94 V-2級에 들어감을 알 수 있다.

IV. 結 論

High Impact Polystyrene의 難燃化를 爲하여 3種의 Bromide系 難燃劑를 選擇하여 試驗한 結果

(1) aromatic bromide系 難燃性劑는 Sb_2O_3 와 좋은 相乘效果를 나타내지만 그 添加量이 難燃劑/ Sb_2O_3 가 11phr/5phr로서 너무 많이 使用되어 별로 效果的이 못되며,

(2) alicyclic bromide系 難燃劑도 Sb_2O_3 와 좋은 相乘效果를 나타내며, 安定劑로서는 aryl phosphite와 butyltin maleate가 각각 1 phr씩 添加될 때 좋은 效果를 보여 주었다.

(3) aliphatic-aromatic bromide系 難燃劑는 單獨으로도 좋은 效果를 나타내나 Sb_2O_3 에 依한 相乘效果도 있으며, 安定劑로서는 polymeric organotin mercaptide와 alkylaryl phosphite가 각 1 phr씩, TiO_2 가 0.5 phr 添加될 때 效果가 좋았다.

參 考 文 獻

1. W.C.Kuryla, A.J.Papa, "Flame Retardancy of Polymeric Materials", vol.2(1973) pp.67-69.
2. 小西 炎, 平尾正一, "難燃劑", 幸書房(1972) 121-144.
3. W.C.Kuryla, A.J.Papa, "Flame Retardancy of Polymeric Materials", vol.2(1973) pp.10-11.
4. ibid. pp.62-63.
5. ibid. pp.17
6. ASTM std. **27**, 601(1970)
7. W.C.Kuryla, A.J.Papa, "Flame Retardancy of Polymeric Materials" vol.2(1973) p.6.
8. G.H.Birum, R.M.Anderson, U.S. Pat. **3**, 344,112 (1967)
9. J.J.Pitts, J. of Fire and Flammability, **3**, 51(1972)
10. C.P.Fennimore, G.W.Jones, combustion and Flame, **10**, 295(1966)
11. J. A. Rhys, R. F. Cleaver, Plastics and Rubber Weekly, Nov. **13**, 20(1970)
12. I.A.Abu-Isa, J. of Polymer Sci., Part A-1, **10**, 881(1972)